



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 08 758 A 1**

⑦1 Aktenzeichen: 198 08 758.6  
⑦2 Anmeldetag: 2. 3. 98  
⑦3 Offenlegungstag: 9. 9. 99

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 11/00**  
C 11 D 17/00  
C 11 D 3/37  
C 11 D 3/386  
C 11 D 3/50  
C 11 D 3/22

DE 198 08 758 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Paatz,  
Kathleen, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Jung, Dieter,  
Dr., 40723 Hilden, DE; Kühne, Norbert, 42781 Haan,  
DE; Schambil, Fred, Dr., 40789 Monheim, DE; Kruse,  
Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern

⑤7 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit höherer Stabilität, kürzeren Auflösezeiten und herausragender Lagerstabilität lassen sich dabei durch ein vierstufiges Verfahren herstellen, das die Schritte  
a) Verarbeitung wenigstens überwiegend fester, feinteiliger Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte,  
b) Herstellung eines oder mehrerer Agglomerate aus weiteren optional einzusetzenden Inhaltsstoffen,  
c) Vereinigen der Granulate aus den Schritten a) und b) zu zu verpressenden Vorgemischen  
und  
d) Verpressen der Vorgemische zu ein- oder mehrphasigen Formkörpern,  
umfaßt, wobei die in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate im wesentlichen frei von Feinanteilen sind und Teilchengrößen zwischen 900 und 2000 µm aufweisen.

DE 198 08 758 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften besitzen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern für die Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine, die kurz als Waschmitteltabletten bezeichnet werden.

Handelsübliche Wasch- und Reinigungsmittel werden heutzutage in Form von Flüssigprodukten oder Feststoffen angeboten. Bei der letzteren Angebotsform unterscheidet man herkömmliche Pulver oder Konzentrate, die beispielsweise durch Granulation oder Extrusion erhältlich sind. Gegenüber den herkömmlichen Pulvern weisen konzentrierte Wasch- und Reinigungsmittel den Vorteil auf, daß ein verringerter Verpackungsaufwand betrieben werden muß und pro Waschgang mengenmäßig weniger dosiert werden muß. Auch werden durch die verringerten Packungsgrößen die Transport- und Lagerkosten verringert. Die höchstkonzentrierte Form, in der Wasch- und Reinigungsmittel gegenwärtig in einigen Ländern im Markt angeboten werden, sind verpreßte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Während Wasserenthärter und maschinelle Geschirrspülmittel in dieser Angebotsform weit verbreitet sind, tauchen bei Textilwaschmitteln vielfältige Probleme auf, die einer weiten Verbreitung und Verbraucherakzeptanz bislang entgegenstehen. Aufgrund der deutlich höheren Tensidgehalte werden die üblicherweise bei der Angebotsform des Formkörpers auftretenden Probleme noch potenziert. Besonders problematisch sind Waschmitteltabletten, welche alkoxylierte nichtionische Tenside enthalten, da diese Tensidklasse sich negativ auf die Löslichkeit der Tabletten auswirkt – andererseits sind gerade diese Tenside wegen ihres hohen Waschvermögens ausdrücklich erwünscht.

Insbesondere die Dichotomie zwischen einem genügen harten Formkörper und einer hinreichend schnellen Zerfallszeit ist dabei ein zentrales Problem. Da hinreichend stabile, d. h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

Zur Lösung dieses Problems existieren im Stand der Technik vielfältige Ansätze. Neben dem Einsatz spezieller Inhaltsstoffe, die die Desintegration fördern sollen, werden auch die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe sowie das Absieben der zu verpressenden Vorgemische vorgeschlagen.

So offenbart die EP-A-0 466 484 (Unilever) Waschmitteltabletten, bei denen das zu verpressende Vorgemisch Teilchengrößen zwischen 200 und 1200 µm aufweist, wobei Ober- und Untergrenze der Teilchengrößen um nicht mehr als 700 µm differieren. Das Verpressen deutlich größerer Teilchen zu Tabletten wird in dieser Schrift nicht nahegelegt.

Auch die EP-A-0 522 766 (Unilever) betrifft Formkörper aus einer kompaktierten, teilchenförmigen Waschmittelsammensetzung, enthaltend Tenside, Builder und Desintegrationshilfsmittel (beispielsweise auf Cellulosebasis), wobei zumindest ein Teil der Partikel mit dem Desintegrationsmittel beschichtet ist, das sowohl Binder- als auch Desintegrationswirkung beim Auflösen der Formkörper in Wasser zeigt. Diese Schrift weist auch auf die generelle Schwierigkeit hin, Formkörper mit adäquater Stabilität bei gleichzeitig guter Löslichkeit herzustellen. Die Teilchengröße im zu verpressenden Gemisch soll dabei oberhalb von 200 µm liegen, wobei Ober- und Untergrenze der einzelnen Teilchengrößen um nicht mehr als 700 µm voneinander abweichen sollen. Auch in dieser Schrift wird explizit ausgesagt, daß die Teilchen nicht größer als 1200 µm sein sollen.

Die DE 40 10 533 (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Preßlingen aus vorverdichteten Granulaten. Hierbei werden die in einer ersten Arbeitsstufe durch Strangpressen und Zerteilen hergestellten Granulate gegebenenfalls mit weiteren Inhalts- und Hilfsstoffen vermischt und tablettiert. Der Anteil des vorverdichteten Granulats an den Preßlingen beträgt in dieser Schrift bis zu 100%. Eine Vorbehandlung der optional eingesetzten Zumischkomponenten wird nicht offenbart.

Die nach den genannten Dokumenten hergestellten Waschmitteltabletten weisen zwar eine ausreichende Härte auf, haben aber Zerfallsgeschwindigkeiten, die eine Dosierung über eine Einspülkammer einer Haushaltswaschmaschine nicht ermöglichen. In den zitierten Schriften des Standes der Technik werden Auflösezeiten von unter 10 Minuten und Rückstandswerte unter 50% als gut bezeichnet, wobei solche Werte für den Einsatz von Waschmitteltabletten über die Einspülkammer völlig unzureichend sind.

Ein weiterer Nachteil der nach dem Stand der Technik hergestellten Formkörper liegt in deren mangelnder Resistenz gegenüber schockartig auftretenden Belastungen. Gegenüber Druck, der langsam steigend auf sie einwirkt, sind die Tabletten hinreichend stabil, während sie beispielsweise beim Fall auf harten Untergrund zerbersten. Beim Fall oder beim Transport der Tabletten können auch Kantenbrücheerscheinungen auftreten, gegen die die herkömmlichen Tabletten nicht ausreichend stabil sind. Zusätzlich haben übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper den Nachteil, daß sie bei Lagerung nachhärten bzw. zerfließen, so daß sie vor der Umgebungsluft geschützt werden müssen, was üblicherweise durch eine Einzelverpackung realisiert wird.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bereitzustellen, das es ermöglicht, Formkörper herzustellen, die frei von den genannten Nachteilen sind. Es sollen dabei auf einfache und höchst reproduzierbare Weise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden können, die eine hohe Härte aufweisen, sich durch eine schnelle Auflösegeschwindigkeit auszeichnen und auch über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einsetzbar sind. Dabei soll sich die Härte nicht nur auf eine hohe diametrale Bruchspannung beschränken, sondern auch bei Transport (Reibe-/Schüttelbelastung) und Fall die Stabilität der Formkörper gewährleisten.

Außerdem sollen die nach dem bereitzustellenden Verfahren hergestellten Formkörper auch bei offener Lagerung keine Veränderung ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils erfahren, so daß auf eine luftdichte Verpackung einzelner Tabletten verzichtet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit den genannten Vorteilen herstellen lassen, wenn man Vorgemische verpreßt, die sowohl über den plastifizierten Zustand hergestellte schütt- und rieselfähige Granulate hoher Dichte als auch Agglomerate weiterer optionaler Inhaltsstoffe enthalten, welche Teilchengrößen zwischen 800 und 2000 µm aufweisen und im wesentlichen frei von Feinanteilen sind.

Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, umfassend die Schritte

- a) Verarbeitung wenigstens überwiegend fester, feinteiliger Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte,
  - b) Herstellung eines oder mehrerer Agglomerate aus weiteren optional einzusetzenden Inhaltsstoffen,
  - c) Vereinigen der Granulate aus den Schritten a) und b) zu zu verpressenden Vorgemischen und
  - d) Verpressen der Vorgemische zu ein- oder mehrphasigen Formkörpern,
- wohei die in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate im wesentlichen frei von Feinanteilen sind und Teilchengrößen zwischen 800 und 2000 µm aufweisen.

Der Begriff "im wesentlichen frei von Feinanteilen" charakterisiert im Rahmen der vorliegenden Erfindung Teilchengemische, die unter 20 Gew.-% Teilchen einer Größe unter 800 µm aufweisen. Insbesondere sind dabei Teilchengemische bevorzugt, deren Gehalt an Teilchen mit einer Größe unter 600 µm unter 10 Gew.-% liegt, wobei Gemische bevorzugt sind, die maximal 3 Gew.-% Teilchen mit einer Größe unter 400 µm enthalten. Es ist insgesamt bevorzugt, den Anteil an Teilchen mit Teilchengrößen unter 800 µm noch geringer zu halten, beispielsweise unter 15 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-%.

Die Teilchen des Vorgemischs, die in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, weisen Teilchengrößen zwischen 800 und 2000 µm auf. Es ist hierbei bevorzugt, daß mindestens 75 Gew.-% dieser Teilchen eine Teilchengröße zwischen 800 und 1600 µm aufweisen. Gemische der in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate, die zu mindestens 60 Gew.-% aus Teilchen der Teilchengrößen zwischen 1200 und 1500 µm bestehen, sind dabei wiederum bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich in vier Schritte: Im ersten Schritt werden wenigstens überwiegend feste, feinteilige Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte verarbeitet. Der zweite Schritt umfaßt die Herstellung eines oder mehrerer Agglomerate aus weiteren optional einzusetzenden Inhaltsstoffen, wobei hier – wie im ersten Schritt – das jeweilige Herstellungsverfahren auf die Erreichung des gewünschten Teilchengrößenbereichs eingestellt wird. Die in den beiden ersten Schritten a) und b) hergestellten Granulate/Agglomerate werden im dritten Schritt miteinander vermischt und nachfolgend zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt.

#### Verfahrensschritt a)

Die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) geschieht über die Verarbeitung im plastifizierten Zustand. Die Herstellverfahren für solche Granulate sind im Stand der Technik beschrieben und können im Rahmen des Teilschritts a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

Ein bevorzugt anzuwendendes Verfahren zur Herstellung schütt- und rieselfähiger Granulate hoher Dichte über den plastifizierten Zustand wird in der älteren deutschen Patentanmeldung 196 38 599.7 (Henkel KGaA) beschrieben. Nach der Lehre dieser Anmeldung erfolgt die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet werden, mit den Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Dabei ist im Rahmen der Offenbarung dieser Schrift unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigen, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 3 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45°C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden.

Unter teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln versteht die genannte Schrift solche Mittel, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der dort offenbarten Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel, Com-

pounds oder behandelten Rohstoffe zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne daß üblicherweise weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden müssen. Ein Compound hingegen besteht aus mindestens 2 üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Bestandteilen; Compounds werden normalerweise aber nur in Mischung mit anderen Bestandteilen, vorzugsweise zusammen mit anderen Compounds eingesetzt. Ein behandelter Rohstoff ist im Rahmen dieser Erfindung ein relativ feinteiliger Rohstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren in ein größeres Teilchen überführt wurde. Strenggenommen ist ein behandelter Rohstoff im Rahmen der Erfindung ein Compound, wenn das Behandlungsmittel ein üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzter Inhaltsstoff ist.

Die in dem zitierten Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können – mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside – separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht-) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45°C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Ist hat sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff bzw. in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate (Beschreibung der Substanzen siehe unten), insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P bzw. MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45°C nicht-wässrigen Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten – beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads – separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und nach der Lehre der zitierten Anmeldung eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45°C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45°C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45°C und vorteilhafterweise bei mindestens 50°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120°C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150°C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluß zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 bar und insbesondere bei höheren Drücken, die in den erfindungsgemäßen und bevorzugten Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45°C.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8

und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe unten). Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger Form vorliegt. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Vorgemisch enthält aber auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welches oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Verfahrensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45°C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200°C, insbesondere unterhalb von 150°C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45°C bis maximal etwa 200°C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Die Art des geeigneten Bindemittels und die Temperatur im Verfahrensschritt der Verdichtung sind voneinander abhängig. Da es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn das Bindemittel im Verfahrensschritt der Verdichtung so homogen wie möglich in dem zu verdichtenden Gut verteilt ist, müssen in dem Verfahrensschritt der Verdichtung Temperaturen vorliegen, bei denen das Bindemittel zumindest erweicht, vorzugsweise aber vollständig und nicht nur partiell in aufgeschmolzener Form vorliegt. Wird also ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muß in dem Verfahrensschritt der Verdichtung eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hinzu kommt, daß in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endprodukts auch temperatursensitive Rohstoffe verarbeitet werden sollen können. Hier wird die obere Temperaturgrenze durch die Zersetzungstemperatur des sensitiven Rohstoffes gegeben, wobei es bevorzugt ist, signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur dieses Rohstoffes zu arbeiten. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von so hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45°C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30°C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20°C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykoether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02 176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylen-glykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45°C aufweisen muß.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche Rohstoffe wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45°C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig

ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside aber kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80°C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140°C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25 : 1 bis 1 : 5 unter besonderer Bevorzugung von 10 : 1 bis 2 : 1.

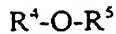
Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

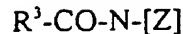
Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),





|

(II)



in der  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^5$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105°C. Aber auch hier – wie bei den Alkylglykosiden – reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Erweichungspunktes des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35°C in einer üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtung miteinander vermischt. Zu diesen Feststoffen gehören auch solche, welche gemäß dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienen können. Hierzu zählen insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Eine genauere Beschreibung der möglichen Aniontenside und Polymere erfolgt später in der Auflistung der möglichen Inhaltsstoffe. Die Funktion eines Gleitmittels kann zusätzlich auch von dem Bindemittel oder den Bindemitteln bzw. den Bindemittelmischungen wahrgenommen werden.

Die Bindemittel werden vorzugsweise als letzte Komponente zugemischt. Ihre Zugabe kann, wie oben bereits dargelegt als Feststoff, also bei einer Verarbeitungstemperatur, die unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. ihres Erweichungspunktes liegt, oder als Schmelze erfolgen. Vorteilhafterweise wird aber die Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels in dem Feststoffgemisch erreicht wird. Bei sehr feinteiligen Bindemitteln kann dies bei Temperaturen unterhalb 40°C, beispielsweise bei Temperaturen des Bindemittels zwischen 15 und 30°C bewerkstelligt werden. Vorteilhafterweise weist das Bindemittel aber Temperaturen auf, bei denen es bereits in Form einer Schmelze, also oberhalb des Erweichungspunktes, insbesondere in Form einer vollständigen Schmelze, vorliegt. Bevorzugte Temperaturen der Schmelze liegen bei 60 bis 150°C unter besonderer Bevorzugung des Temperaturbereichs von 80 bis 120°C. Während des Mischvorgangs, der bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur erfolgt, erstarrt die Schmelze nahezu augenblicklich, und das Vorgemisch liegt erfindungsgemäß in fester, rieselfähiger Form vor.

Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren und Pelletieren erfolgen.

Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunktes, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunktes entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20°C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20°C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es – insbesondere auch aus energetischen Gründen – besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 (alle Henkel KGaA) beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrich-

tung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten werden. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wäßriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patenanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können.

Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75°C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10°C und insbesondere maximal 5°C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 60°C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 60°C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen – vor allem im Extrusionsverfahren – von 40 bis 55°C besonders vorteilhaft sind.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Ver rundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei – d. h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei – durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Nach der Lehre der zitierten Anmeldung lassen sich beispielsweise Buildergranulate (-extrudate), Bleichaktivatorgranulate(-extrudate) oder Enzymgranulate(-extrudate) herstellen, wobei mit besonderer Bevorzugung Basisgranulate, Compounds und behandelte Rohstoffe bereitgestellt werden, welche Kugelform bzw. Perlenform aufweisen.

Die nach der Lehre der zitierten Anmeldung hergestellten Verfahrensendprodukte weisen ein sehr hohes Schüttgewicht auf. Das Schüttgewicht liegt vorzugsweise oberhalb von 700 g/l, insbesondere zwischen 750 und 1000 g/l.

Das in der vorstehend beschriebenen älteren deutschen Patentanmeldung 196 38 599.7 beschriebene Verfahren eignet sich hervorragend zur Durchführung des Verfahrensschritts a) im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Ein weiteres, bevorzugt als Schritt a) anzuwendendes Verfahren wird in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 53 310.8 (Henkel KGaA) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schrift erfolgt die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) dadurch, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, das mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel enthält und einen festen Rohstoff oder feste Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse, der bzw. die bei Raumtempera-



tur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegt bzw. vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweist bzw. aufweisen, in Mengen von mindestens 50 Gew.-% enthält und das Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskraften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel, das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt,
- und ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l eingestellt wird.

Als nicht-wäßrige Bindemittel können nach der Lehre dieser Anmeldung neben den bereits in der 196 38 599.7 genannten Bindemitteln auch in nicht-wäßriger Lösung gequollene Polymere eingesetzt werden.

Wasserfrei gequollene Polymere, die im Sinne der zitierten Anmeldung ebenfalls als Bindemittel eingesetzt werden können, sind solche, die in nicht-wäßrigen Flüssigkeiten oder wasserarmen Flüssigkeitsgemischen (maximaler Wassergehalt, bezogen auf das Flüssigkeitsgemisch 20%) zu gelartigen Zuständen führen. Geeignet sind insbesondere solche Systeme aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, die bei Raumtemperatur bei Anwesenheit des Polymers eine mindestens 20-fach, insbesondere 300-fach bis 5000-fach höhere Viskosität aufweisen als die nicht-wäßrige Flüssigkeit alleine. Die Viskosität des Bindemittels, das heißt in diesem Fall der Kombination aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, liegt bei Raumtemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 mPas bis 10 000 mPas, insbesondere von 400 mPas bis 6000 mPas, gemessen zum Beispiel mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters (Brookfield DV2, Spindel 2 bei 20 Upm). Bei höherer Temperatur, zum Beispiel 60°C, weicht die Viskosität vorzugsweise nur relativ wenig von den Werten bei Raumtemperatur ab und liegt bevorzugt im Bereich von 250 mPas bis 2500 mPas. Zu den geeigneten Flüssigkeiten gehören bei Raumtemperatur flüssige ein-, zwei- oder dreiwertige Alkohole mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 80°C, insbesondere über 120°C, wie zum Beispiel n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triethylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen, insbesondere Glycerin und/oder Ethylenglykol, und die bei Raumtemperatur flüssigen Vertreter der bereits oben angeführten nichtionischen Tenside. Als "Quellhilfe" kann dem organische Lösungsmittel in geringer Menge Wasser zugesetzt werden, und zwar maximal 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt des Quellvorgangs. Bevorzugt wird dem Lösungsmittel aber nur so viel Wasser zugesetzt, daß der Wassergehalt des Endprodukts unter 1 Gew.-% liegt. Obwohl derartige nichtionische Tenside bekanntermaßen dazu neigen, beim Kontakt mit Wasser zu vergelen, tritt bei ihrem Einsatz als nicht-wäßriges Lösungsmittel für das Polymer im erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel keine Klebrigkeit des Endprodukts auf. Als Polymere, die in derartigen wasserfreien Flüssigkeiten zu gequollenen Systemen führen eignen sich Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Xanthan, teilhydrolysierte Stärken, Alginate, Amylopektin, Methylether-, Hydroxyethylether-, Hydroxypropylether- und/oder Hydroxybutylethergruppen-tragende Stärken oder Cellulosen, phosphatierte Stärken wie Stärkedisphosphat, aber auch anorganische Polymere wie Schichtsilikate sowie deren Gemische. Unter den Polyvinylpyrrolidonon sind solche mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000 bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Zu den bevorzugt verwendeten Polymeren gehören auch Hydroxypropylstärke und Stärkediphosphat. Die Konzentration der Polymere in den wasserfreien Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%.

Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der genannten Erfindung enthalten als Bindemittel derartige gequollene Polymere.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln in dem in der zitierten Anmeldung beschriebenen Rohstoff-Compound beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von Mengen im Bereich von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Falls gewünscht können die Rohstoff-Compounds in untergeordneten Mengen weitere bei Temperaturen unter 30°C (1 bar) feste Inhaltsstoffe enthalten. Hierbei ist es besonders wünschenswert, wenn als weitere Komponenten derartige ausgewählt werden, welche oben bereits zu den bevorzugten Rohstoffen und Rohstoffklassen genannt wurden. Beispielsweise könnte ein Bleichaktivatorgranulat, welches mehr als 60 Gew.-% TAED enthält, zusätzlich auch noch Aniontensid oder Aniontenside, beispielsweise Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate enthalten. Da es im Rahmen der Erfindung als vorteilhaft angesehen wird, eine möglichst hohe Konzentration nur eines Rohstoffes in dem Compound bereitzustellen, ist es bevorzugt, daß der zweite feste Rohstoff in Mengen bis zu maximal 30 Gew.-% in den Compounds enthalten ist. Neben dem ersten und gegebenenfalls auch dem zweiten festen Rohstoff können allerdings auch bereits vorgefertigte Compounds, beispielsweise Tensid-Compounds oder sprühgetrocknete Pulver, wie sie üblicherweise in Waschmitteln eingesetzt werden, zusätzlich zu dem eigentlichen Rohstoff eingesetzt werden. Die Anteile derartiger Compounds in dem erfindungsgemäßen Compound betragen aber vorzugsweise weniger als 25 Gew.-% und insbesondere weniger als 20 Gew.-%. Außerdem können noch weitere Bestandteile wie feinteilige Aluminosilikate, beispielsweise Zeolith A, X und/oder P, amorphe oder kristalline Silikate, Carbonate, gegebenenfalls auch Sulfate in untergeordneten Mengen, welche üblicherweise nicht oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Compound, liegen, enthalten sein. Vor allem die feinteiligen Aluminosilikate können dazu dienen, die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds abzapudern.

Bei Temperaturen unterhalb 30°C (1 bar) flüssige Inhaltsstoffe sind – mit Ausnahme der bereits obengenannten maximal 10 Gew.-% nichtionischen Tenside und der als Bindemittel eingesetzten gequollenen Polymere – in den Rohstoff-Compounds der zitierten Anmeldung nicht enthalten.

Es ist ein wesentliches Merkmal der zitierten Anmeldung, daß die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds kein

freies Wasser, also kein Wasser enthalten, daß nicht in irgendeiner chemischen oder physikalischen Form an die Feststoffe gebunden ist. Dies gelingt durch die im wesentlichen wasserfreie Herstellung der Rohstoff-Compounds (siehe unten), wodurch Wasser nur in den Mengen eingeschleppt wird, wie es in den eingesetzten festen Rohstoffen sozusagen als "Verunreinigung" enthalten ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der zitierten Anmeldung enthält ein Rohstoff-Compound 55 bis 85 Gew.-% Bleichaktivator, 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate, gegebenenfalls in vorcompoundierter Form, 5 bis 12 Gew.-% eines nicht-wäßrigen Bindemittels, vorzugsweise Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse oberhalb von 3500, insbesondere um 4000, oder eines gequollenen Polymers.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der zitierten Anmeldung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 1 bis 7,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines bei Temperaturen unterhalb 35°C (1 bar) flüssigen nichtionischen Tensids, beispielsweise eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 3 bis 7 EO.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der zitierten Anmeldung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 0,5 bis 5 Gew.-% eines feinteiligen, insbesondere nicht wasserlöslichen Inhaltsstoffes, beispielsweise eines Aluminosilikats wie oben angegeben. Derartige Bestandteile dienen im allgemeinen als Puderungsmittel und können auch im Rahmen dieser Erfindung nachträglich auf das Rohstoff-Compound aufgebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der zitierten Anmeldung enthält das Rohstoff-Compound 60 bis 85 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischen Buildersubstanzen, 3 bis 10 Gew.-% eines erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittels sowie bis zu 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside. Insbesondere sind Builder-Compounds bevorzugt, weiche 50 bis 65 Gew.-% Zeolith A, X, Y und/oder P sowie 15 bis 30 Gew.-% eines amorphen Alkalisilikats aufweisen.

Der Einsatz wasserfrei gequollener Polymere als Gleit- und Bindemittel wird auch in der älteren internationalen Patentanmeldung WO/PCT/EP97/05945 beschrieben. Auch das in dieser Anmeldung offenbarte Verfahren eignet sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Durchführung des Schritts a). Demnach sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin Verfahren bevorzugt, bei denen die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung erfolgt, wobei man zunächst ein Vorgemisch herstellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoffe vorliegen, enthält, und anschließend dieses Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls daran anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet, mit der Maßgabe, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und man ein unter den Formgebungsbedingungen, insbesondere auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar, flüssiges Formgebungshilfsmittel in Form eines in nicht-wäßriger Lösung gequollenen Polymers einsetzt.

Die in dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulverförmig oder partikulär (feinteilig bis grob) sind, auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar – mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside – in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder Agglomerate eines Granulationsverfahrens etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist nicht wesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei übertrocknete Compounds in dem Vorgemisch eingesetzt. Derartige Compounds können beispielsweise durch Sprühtrocknung erhalten werden, wobei die Temperatursteuerung so geregelt ist, daß die Turmaustrittstemperaturen oberhalb von 100°C, beispielsweise bei 110°C oder darüber liegen. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von flüssigen Komponenten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und vorzugsweise auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45°C rieselfähig beziehungsweise zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 12 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 9 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher "in flüssiger Form" vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen, beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Formgebungsmittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt beziehungsweise Erweichungspunkt des Endprodukts herabgesetzt und es sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann nach der Offenbarung der zitierten Anmeldung durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich im erfindungsgemäßen Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren gemeinsam in einem Partikel zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der zitierten Anmeldung wird die verdichtende Formgebung des Verfahrens mit Hilfe eines Agglomerisationsschrittes vorgenommen, wobei man das Vorgemisch in einer dafür geeigneten Vorrichtung agglomerierend granuliert und das oben definierte Formgebungshilfsmittel die Rolle eines Bindemittels

übernimmt. Das Granulationsverfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei geht man vorzugsweise so vor, daß man die festen Bestandteile des zu verdichtenden Vorgemischs in einem Granulator, als welcher auch ein Mischer zum Einsatz kommen kann, vorlegt, gegebenenfalls durch Zugabe eines flüssigen nichtionischen Tensides eventuell vorliegende Stäube bindet und das Formgebungshilfsmittel in den Granulator einbringt. Die gewünschte mittlere Partikelgröße des Granulats kann über die Art und die Menge an Formgebungshilfsmittel und über die Maschinen- und Betriebsparameter, wie zum Beispiel Drehzahl und Verweilzeit sowie Temperatur, eingestellt werden. Als geeignete Granulatoren können beispielsweise Pelletiereller, Drehtrommeln, Pflugscharmischer mit Zerhacker der Firma Lödige®, Hochleistungsmischer mit rotierendem Mischbehälter und Wirbler zum Beispiel der Firmen Laeis Bucher® oder Eirich®, Intensivmischer mit Scherköpfen zum Beispiel der Firma LIPP Mischtechnik® oder Imcatec®, Drais®, Fukae® oder Forberg®-Mischer sowie der sogenannte Rotorcoater® der Firma Glatt® mit horizontaler sowie mit geneigter Drehscheibe bis 50°. Weniger gut geeignet sind Lödige® CB-Mischer, Zig-Zag-Mischer der Firma PK-Niro®, ein Ballestra® Kettemix sowie Hosokawa®- oder Schugi®-Mischer. Ein Fließbett oder ein Horizontalmischer, zum Beispiel ein Nautamixer®, ist ebenfalls weniger gut geeignet. Im Rahmen dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, bei Raumtemperatur beziehungsweise der sich durch den Energieeintrag des Mixers beziehungsweise Granulators ergebenden Temperatur, das heißt ohne separaten Aufheizschritt, zu arbeiten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 94/13779 und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben. Dabei ist als Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zu werten, daß man nicht auf ein zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0367 339 beschriebenes zweistufiges Granulativverfahren, in dem Granulate zunächst in einem Hochgeschwindigkeitsmischer und anschließend in einem langsamlaufenden Mischer und Granulator komprimiert werden, angewiesen ist, sondern unter Einsatz des wasserfrei gequollenen Polymers die verdichtende Granulation in nur einem Schritt vornehmen kann.

Zusammenfassend läßt sich der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens also durch alle üblichen Verfahren, bei denen die Inhaltsstoffe unter Einsatz von Scherkräften plastifiziert und formgebend verpreßt werden, herstellen. Bevorzugte Herstellungsverfahren sind die Granulation, die Extrusion, die Walzenkompaktierung oder die Pelletierung. Besonders bevorzugte Verfahren arbeiten im Schritt a) nach der Lehre der genannten älteren Anmeldungen.

#### Verfahrensschritt b)

Im Verfahrensschritt b) werden weitere optional einzusetzende Inhaltsstoffe aufagglomeriert, so daß sie den gewünschten Auswahlkriterien hinsichtlich der Teilchengrößen genügen. Es ist im Schritt b) nicht erforderlich, daß das zu agglomerierende Gemisch der einzelnen Inhaltsstoffe plastifiziert wird. Demnach sind normale Granulationsverfahren zur Herstellung der Agglomerate in Schritt b) bevorzugt.

Es ist bei der Herstellung der Agglomerate in Schritt b) bevorzugt, daß auch diese im wesentlichen wasserfrei erfolgt, wobei unter "im wesentlichen wasserfrei" der oben definierte Zustand verstanden wird, bei dem der Gehalt an flüssigen, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 3 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zu granulierenden Stoffe in Schritt b), liegt.

Bei der Granulation der optional einzusetzenden Inhaltsstoffe können Hilfsstoffe zugesetzt werden, die die Agglomeratbildung erleichtern. Insbesondere ist ein Zusatz der auch in Schritt a) zu verwenden Plastifizier- und/oder Gleitmittel bei der Granulation in Schritt b) bevorzugt, wobei das zu agglomerierende Gemisch – anders als im Schritt a) – diese Stoffe nicht enthält, um über den plastischen Zustand formgebend verpreßt zu werden, sondern lediglich als Granulierungshilfsmittel.

Bevorzugte Granulierungshilfsmittel im Schritt b) sind Polyethylenglycole oder ethoxylierte Alkohole. Mit besonderer Bevorzugung werden die bereits beschriebenen wasserfrei gequollenen Polymere als Granulierungshilfsmittel eingesetzt.

Im Schritt b) ist es ebenfalls möglich, einen Teil der in Schritt a) erhaltenen Granulate als Basismaterial zu benutzen und weitere feinteilige Inhaltsstoffe an diese "anzukleben". Selbstverständlich können auch andere gröbere Stoffe als Basismaterial vorgelegt und mit feinteiligeren Stoffen beaufschlagt werden, wobei den Granulierungshilfsmitteln als haftvermittelnde Komponente eine erhöhte Bedeutung zukommt.

Als Inhaltsstoffe können in den Schritten a) und b) außer den genannten verfahrensspezifischen Hilfsmitteln sämtliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, wobei dem Fachmann bei der Formulierung keine Grenzen gesetzt sind. Es ist ohne weiteres möglich, daß einzelne Inhaltsstoffe entweder nur über den Verfahrensschritt a) oder nur über den Verfahrensschritt b) in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden. Denkbar und möglich ist es aber auch problemlos, die Inhaltsstoffe sowohl im Verfahrensschritt a) als auch im Verfahrensschritt b) einzusetzen.

Durch die getrennte Einarbeitung bestimmter Inhaltsstoffe können positive Effekte erzielt werden. So ist es beispielsweise möglich, Bleichmittel und Bleichaktivator(en) entweder im Verfahrensschritt a) oder im Verfahrensschritt b) zuzusetzen. Auch kann durch Einsatz von Bleichmittel oder Bleichaktivator im Schritt a) und Einsatz des anderen Stoffes in Schritt b) eine Trennung von Bleichmittel und Bleichaktivator erreicht werden, die zu vorteilhaften Eigenschaften führen kann.

Während die Trennung von Bleichmittel und Bleichaktivator, also die Einarbeitung über Schritt a) oder Schritt b), im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht bevorzugt ist, sind andere Verfahrensvarianten bevorzugt, aus denen erhöhte Stabilitäten empfindlicher Substanzen resultieren. So ist es insbesondere bevorzugt, Enzyme in dem Verfahrensschritt zuzusetzen, in dem Bleichmittel und/oder Bleichaktivator(en) nicht zugesetzt werden, um so einem Aktivitätsverlust der Enzyme vorzubeugen. Da Enzyme zudem temperaturempfindliche Substanzen sind, empfiehlt es sich, sie über den Verfahrensschritt b) in das erfindungsgemäße Verfahren einzubringen, so daß es bevorzugt ist, wenn wenigstens eines der in Schritt b) hergestellten Agglomerate Enzyme enthält.

Nachfolgend werden die sowohl im Schritt a) als auch im Schritt b) einsetzbaren Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln näher beschrieben.

In den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidgehalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fetchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Al-

kylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

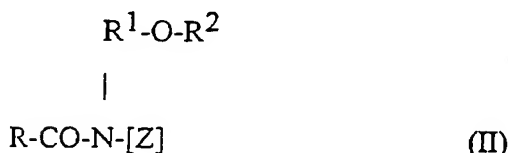
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkanolamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen, verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) über das Verfahren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzubringen, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Anionentensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 7,5 : 1 und 1 : 5 und insbesondere zwischen 5 : 1 und 1 : 2 beträgt, wobei die Tenside im erfindungsgemäßen Verfahren wiederum über die Schritte a) und/oder b) in die Formkörper eingebracht werden können.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d. h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Unter Phase wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedwede räumliche Trennung verstanden, also beispielsweise die Mehrphasigkeit in Mehrschicht- oder Ring-Kern- oder Manteltabletten. Einzelne Phasen entstehen dabei aber auch dadurch, daß die groben Partikel aus den Schritten a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens b) verpreßt werden, wobei die Partikel aus Verfahrensschritt a) eine Phase bilden, während die andere Phase aus den Partikeln des Verfahrensschritts b) gebildet wird. Es ist also auch durchaus denkbar, Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen, die vier verschiedene Phasen enthalten, indem man ein Granulat aus Schritt a) und drei Granulate aus Schritt b) bzw. vice versa oder jeweils zwei Granulate aus den Schritten a) und b) herstellt, vermischt und tablettiert. Diese Tablettierung kann dabei zusätzlich zu mehrschichtigen Formkörpern führen, wo dies gewünscht ist.

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist. Diese Variante läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren besonders leicht realisieren, wenn nichtionische Tenside aus einem der Verfahrensschritte a) oder b) vollständig weggelassen werden.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält, was wiederum durch das Einbringen von APG in den Verfahrensschritt a) und/oder b) erreicht werden kann.



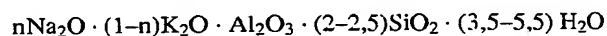
Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist, wobei sich diese Realisierungsmöglichkeit analog der oben genannten durch das erfindungsgemäße Verfahren besonders leicht realisieren läßt, wenn anionische Tenside aus einem der Verfahrensschritte a) oder b) vollständig weggelassen werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Über das erfindungsgemäße Verfahren können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{NO} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonensäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonensäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonensäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettsprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182–184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Sprengmittel" bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise (Hydrogen-)Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% und



insbesondere 2 bis 6 Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50 000 bis 500 000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu$ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu$ m kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in den Formkörpern enthalten. Besonders bevorzugte Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis werden dabei über Kompaktier- oder wasserfreie Agglomerationsverfahren aufagglomeriert und bestehen zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 400  $\mu$ m, vorzugsweise zu mindestens 66 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 800  $\mu$ m und insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 1200  $\mu$ m.

Vor der Herstellung des Vorgemischs (Verfahrensschritt c)) können die Granulate bzw. Agglomerate aus den Verfahrensschritten a) und b) mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß wenigstens eins der Verfahrensendprodukte aus den Schritten a) und b) nachträglich mit pulverförmigen Stoffen abgepulvert wird, wobei als Abpuderungsmittel ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100  $\mu$ m, vorzugsweise unterhalb 10  $\mu$ m und insbesondere unterhalb 5  $\mu$ m ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% eingesetzt wird. Voraussetzung für die Abpuderung ist, daß das Pudermittel haftfest auf die Verfahrensendprodukte der Schritte a) bzw. b) aufgebracht wird, also nicht zu im Rahmen der vorliegenden Erfindung unerwünschten Feinanteilen führt.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid, Builder und Desintegrationshilfsmittel, können über das erfindungsgemäße Verfahren weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredpositionsmitel, optischen Aufheller, Vergraugungsinhibitoren, Farbübertragungs-Inhibitoren und Korrosionsinhibitoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoyl-succinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren und an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonyl-

komplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 5 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatteller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere bevorzugt, die Duftstoffe über konzentrierte Duftstoff-Compounds, sogenannte "Duftperlen" in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu inkorporieren. Solche konzentrierten Duftstoff-Compounds lassen sich nach den Verfahrensschritten a) oder b) herstellen, wobei es bevorzugt ist, wenn wenigstens eines der im Verfahrensschritt b) hergestellten Agglomerate Parfüm enthält.

Die Herstellung von im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzenden "Duftperlen" wird beispielsweise in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 780.6 (Henkel KGaA) beschrieben. Diese Anmeldung offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, bei dem ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
  - b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
  - c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm
- einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird.

Bevorzugte Trägerstoffe sind dabei ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate und werden in Mengen zwischen 65 und 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der entstehenden Duftstoff-Formkörper, eingesetzt.

Neben den durch das oben beschriebene Verfahren herstellbaren "Duftperlen" ist im Verfahren der vorliegenden Erfin-

dung die Einarbeitung von Duftperlen bevorzugt, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 781.4 (Henkel KGaA) beschrieben werden. In dieser Schrift wird ein Verfahren zur Herstellung duftverstärkter Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Komponenten hierfür mit Schüttgewichten oberhalb von 600 g/l offenbart, bei dem ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen hergestellt wird, das mindestens 0,1 Gew.-% Parfüm, bezogen auf das Vorgemisch, enthält und man dieses Vorgemisch einer Preßagglomeration unterwirft. Solche duftverstärkten Wasch- und Reinigungsmittel oder die oben genannten Duftstoff-Formkörper können als Endprodukte eines Verfahrensschritts a) oder b) auch im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sofern sie den Auswahlkriterien hinsichtlich der Teilchengrößen genügen.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Es kann aus ästhetischen Gründen erwünscht sein, Formkörper herzustellen, bei denen nur einzelne Phasen oder Schichten eingefärbt sind. Dies ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos in den unterschiedlichsten Variationen möglich. So liegen – bedingt durch die Verfahrensschritte a) und b) – bereits mindestens zwei Phasen im Formkörper vor, von denen man nur eine oder aber beide unterschiedlich einfärben kann und so zu "gesprenkelten" Formkörpern gelangt.

Das Einfärben der Verfahrensendprodukte der Zwischenschritte a) bzw. b) kann auf herkömmliche Weise durch die Zugabe von Farbstoffen oder Farbstofflösungen erfolgen. Bevorzugt ist allerdings der Einsatz durchgefärbter Pudermittel, die die Oberfläche der Verfahrensendprodukte aus den Zwischenschritten bedecken und so optisch ein durchgefärbtes Korn suggerieren. Hierdurch wird einerseits Farbstoff eingespart, andererseits werden Probleme durch die Inkorporation zu hoher Farbstoffmengen in die Formkörper und demzufolge in die Waschflotte vermieden.

#### Verfahrensschritt c)

Der Verfahrensschritt c) umfaßt das Vereinigen der Granulate aus den Schritten a) und b) zu einem zu verpressenden Vorgemisch. Bei Mehrschrittabletten werden mehrere, unterschiedlich zusammengesetzte und/oder gefärbte Vorgemische bereitgestellt. Wie bereits ansatzweise dargelegt, ist es hierzu nicht erforderlich, die Verfahrensendprodukte der Zwischenschritte a) und b) homogen zu vermischen, wobei diese Verfahrensweise bevorzugt ist. Man kann erfindungsgemäß auch Zwei- und Mehrschichttabletten herstellen, indem man die Granulate aus den Schritten a) und b) erst unmittelbar vor dem Verfahrensschritt d), dem Verpressen, vereinigt.

Da Mehrschicht- bzw. Ring-Kern- oder Manteltabletten aber einen erhöhten Verfahrensaufwand bedeuten und die Durchsätze (Zahl der Formkörper pro Zeiteinheit) der Tablettenpressen senken, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die Verfahrensendprodukte der Zwischenschritte a) und b) vor dem Abfüllen in die Matrize zu vermischen. Das Mischen der Verfahrensendprodukte aus den Zwischenschritten a) und b) kann zweckmäßigerweise in dem Mischer erfolgen, der bereits zur Herstellung der Agglomerate in Schritt b) gedient hat. Ein batchweise ausgeführtes Verfahren sähe dann so aus, daß parallel zueinander die Zwischenschritte a) und b) ausgeführt werden und die Verfahrensendprodukte des Schritts a) in den Mischer, der im Schritt b) Verwendung gefunden hat, überführt werden, wo sie mit den Verfahrensendprodukten des Schritts b) vermischt werden. Die auf diese Weise hergestellten Vorgemische können dann bis zur Weiterverarbeitung in Schritt d) zwischengelagert werden.

Es ist aber auch möglich, einen kontinuierlichen Prozeß aufzubauen, bei dem Schritt c) in einem weiteren Mischer durchgeführt wird aus dem das zu verpressende Vorgemisch dann einer Tablettenpresse zugeführt wird. Diese Verfahrensvariante ist insbesondere dann erforderlich, wenn in Schritt b) nicht nur ein Granulat gebildet wird, sondern mehrere unterschiedlich zusammengesetzte Granulate produziert werden, die alle im Schritt c) vereinigt werden sollen.

Bei der Auswahl der geeigneten Maschinen und Verfahrensparameter kann der Fachmann auf literaturbekannte Maschinen und Apparate sowie verfahrenstechnische Operationen zurückgreifen, wie sie beispielsweise in W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991, und der dort zitierten Literatur beschrieben sind.

Die Anteile der einzelnen Verfahrensendprodukte aus den Schritten a) und b) im Vorgemisch können in breiten Bereichen variieren, je nachdem welche Art von Formkörpern hergestellt werden soll. Es ist bei der Herstellung des Vorgemischs bevorzugt, daß der Anteil des im Schritt a) hergestellten Granulats im Vorgemisch c) 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.

#### Verfahrensschritt d)

Die Durchführung des Verfahrensschrittes d) erfolgt durch Abfüllen des in Schritt c) hergestellten Vorgemisches und Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten oder zu Pellets, wobei auf herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zurückgegriffen werden kann. In der Tablettenpresse werden die Vorgemische in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenterseibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenterseibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Ex-

zenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienentragiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizentische erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für die Vormische verbunden ist. Der Preßdruck auf das jeweilige Vormisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei oder mehreren Füllschuhen versehen werden. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie aus mehreren Phasen, d. h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen können. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

Hierin steht  $\delta$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich und bevorzugt, daß im Verfahrensschritt d) Preßdrücke eingestellt werden, die zu Formkörpern mit Bruchhärten von 20 bis 150 N, vorzugsweise von 40 bis 100 N und insbesondere von 50 bis 80 N führen. Werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt, so ist es wiederum bevorzugt, daß sich die Bruchhärte der einzelnen Phasen um maximal  $\pm 15\%$ , vor-

zugsweise um maximal  $\pm 10\%$ , unterscheidet.

Durch die Menge an Vorgemisch, die im Verfahrensschritt d) verpreßt wird, läßt sich die Masse der Formkörper exakt festlegen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren bevorzugt, die zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern mit einem Gewicht zwischen 10 und 150 g, vorzugsweise zwischen 20 und 100 g und insbesondere zwischen 35 und 75 g führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von Universalwaschmitteln in Tablettenform besonders geeignet. Es lassen sich aber auch Colorwaschmittel herstellen, indem auf den Einsatz von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren verzichtet wird und an ihrer Stelle grobkörnige Salze oder organische Oligocarbonsäuren, beispielsweise Natriumcitrat oder Citronensäure in die Formkörper eingebracht werden. Auch Spezialwaschmittel in Form kompakter Formkörper lassen sich problemlos herstellen, indem beispielsweise textulpflegende Substanzen in einem der Verfahrensschritte a) oder b) zugegeben werden, oder bestimmte Inhaltsstoffe auf das Anforderungsprofil bestimmter Textilien abgestimmt werden. So ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls problemlos möglich, beispielsweise Wollwaschmittel in Tablettenform bereitzustellen. Der Fachmann ist durch das erfindungsgemäße Verfahren in seiner Formulierungsfreiheit nicht beeinträchtigt und kann ihm geläufige Normal-, Universal- und Spezialwaschmittel mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens nun auch in Form kompakter Formkörper herstellen. Formulierungsbeispiele für die unterschiedlichsten Waschmittel finden sich dabei beispielsweise in W.H. de Groot, I. Adamai, G.F. Moretti, "The Manufacture of Modern Detergent Powders", Verlag W. Hermann de Groot Academic Publishers, 1995.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber herkömmlichen Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine Reihe von Vorteilen auf. Zum einen ist die Partikelgröße im zu verpressenden Vorgemisch deutlich größer als üblich, zum anderen ist die Partikelgrößenverteilung relativ eng. Ohne durch die Theorie beschränkt sein zu wollen, geht die Anmelderin von der Annahme aus, daß durch die größeren Partikel ein höherer Preßdruck auf das zu tablettierende Gemisch ausgeübt werden kann, ohne daß die Löslichkeit hiervon negativ beeinflusst wird. Bei herkömmlichen feinteiligen Vorgemischen wird durch den Preßdruck eine Verdichtung herbeigeführt, in der die feinen Partikel die Lücken zwischen den gröberen Partikeln füllen, was im Extremfall zu einem kompakten und durchweg haftfest verbundenen Formkörper führt, der schlecht löslich ist. Durch den nahezu völligen Ausschluß feinteiliger Stoffe im Vorgemisch und eine relativ enge Größenverteilung können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper hergestellt werden, die einen Leerraumvolumen zwischen den haftfest verbundenen "Perlen" aufweisen und trotz hoher Dichte sehr gut löslich sind. Dieser Effekt wird durch den Einsatz großer Anteile von Verfahrensendprodukten des Zwischenschritts a) verstärkt.

Bedingt durch die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Verfahrensendprodukte im Zwischenschritt a) ist das Vorgemisch sehr homogen zusammengesetzt. Jedes (idealerweise "perlenförmige") Granulat Korn aus dem Zwischenschritt a) weist verfahrensbedingt die gleiche Zusammensetzung auf und ist immer nahezu gleich groß wie die übrigen Körner. Durch die wasserarme bzw. gänzlich wasserfreie Herstellmöglichkeit werden Qualitätsschwankungen durch unterschiedliche Wassergehalte im Vorgemisch eliminiert. Beim Verfahrensschritt d) haben diese Eigenheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens den Vorteil, daß die Schwankung der Tablettenhärte auf ein Minimum reduziert wird. Während übliche zu tablettierende Vorgemische bei einem fest eingestellten Preßdruck der Tablettenpresse Formkörper liefern, die in ihrer Härte um bis zu 30% schwanken können, liegen diese Schwankungsbreiten beim erfindungsgemäßen Verfahren deutlich unter 10%.

Die Verfahrensreihenfolge des erfindungsgemäßen Verfahrens ist optimiert, da ein späteres Zumischen weiterer Inhaltsstoffe entfällt. Feinteilige Inhaltsstoffe, die man einzusetzen wünscht, können an die großen Partikel "angeklebt" werden, was bei der Einfärbung der Partikel wie oben dargelegt, große Vorteile hat. Auch die Einarbeitung von Duftstoffen oder anderen flüssigen Inhaltsstoffen über "Duftperlen" bzw. "Aktivsubstanzperlen" bedingt, daß die Migrationsneigung dieser Stoffe bei der Verpressung minimiert wird, was sich vorteilhaft auf die Eigenschaften der erhaltenen Formkörper auswirkt.

So sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch unverpackt lagerstabil, härten nicht nach und benötigen keine luftdichte Einzelverpackung. Gegenüber herkömmlichen Formkörpern zeichnen sie sich durch eine höhere Härte und bessere Löslichkeit aus, so daß sie auch über Einspülkammern von Haushaltswaschmaschinen dosiert werden können. Des weiteren sind sie auch bei plötzlicher Beanspruchung wie beispielsweise Fall stabil und neigen dabei weder zum Bersten noch zu Kantenbrucherscheinungen.

## Beispiele

### Beispiel 1

Zu sprühtrockneten Granulaten S1 und S2 (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) wurden in einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, weitere Bestandteile, einschließlich eines Bindemittels, zugegeben. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45°C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte im Mischer in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65°C, vorzugsweise auf 62°C, vorgewärmt war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenehmen kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Die anfallenden warmen Granulate wurden eine Minute in einem markt gängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen. Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate A1 und A2 lag bei  $800 \pm 50$  g/l, die Teilchengrößen lagen vollständig zwischen 1200 und 1500 µm die Zusammensetzung dieser Verfahrensendprodukte des Zwischenschritts a) ist in Tabelle 2 angegeben.

# DE 198 08 758 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der sprühgetrockneten Granulate [Gew.-%]

	S1	S2
C <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	26,3	12,07
Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO	1,1	-
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Natriumfettsäureseife	1,4	3,0
Natriumhydroxid	-	0,03
Natriumcarbonat	9,4	4,15
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	-	0,8
Polyvinylpyrrolidon	-	0,8
Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure	4,0	4,15
Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz	39,5	57,75
amorphes Natriumdisilikat	2,8	-
Wasser	13,6	16,65
Salze aus Lösungen	Rest	Rest



Tabelle 2

Zusammensetzung der Verfahrensendprodukte aus Zwischenschritt a) [Gew.-%]

	A1	A2
sprühgetrocknetes Granulat	61,0 (S1)	65,71 (S2)
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkylsulfat*	6,0	11,83
Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure	3,0	2,96
Natriumperboratmonohydrat	20,0	-
Polyethylenglykol (4000 g mol <sup>-1</sup> )	6,0	3,59
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO	4,0	8,92
Trinatriumcitrat-dihydrat	-	6,99

\*: Zusammensetzung des Fettalkylsulfats:

in Beispiel A1: 92,00 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile sowie 1,50 Gew.-% Wasser

in Beispiel A2: 75 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfat, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, 1 Gew.-% Wasser, Rest Salze aus Lösungen

Zur Herstellung der Verfahrensendprodukte aus dem Zwischenschritt b) wurden in einem Lödige-Pflugscharmischer ein soil-release-Polymer, Enzyme, Entschäumer und Bleichaktivator vorgelegt und bei laufendem Mischwerkzeug mit Parfümöl und einem wasserfrei gequollenem Polymer besprüht. Nach einer Agglomerationszeit von 30 Sekunden wurde ein Pudermittel zugegeben. Nach 30 Sekunden waren die Agglomerate mit dem Pudermittel überzogen. Die Zugabe des Desintegrationshilfsmittels auf Cellulosebasis erfolgte zuletzt, ohne daß eine intensive Benetzung mit der Agglomerationsflüssigkeit auftrat. Die erhaltenen Agglomerate hatten Teilchengrößen zwischen 1000 und 1600 µm, ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Zusammensetzung des Verfahrensendprodukts aus Zwischenschritt b) [Gew.-%]

	B
Terephthalsäure-Ethylenglycol-PEG-Ester	4,8
Enzymgemisch (Protease, Lipolase, Cellulase, Amylase)	11,3
Paraffin-Silikon-Entschäumer 15% auf Soda	18,2
Tetraacetylenhydriamin	33,4
Parfümöl	1,9
Hydroxypropylstärke, 5% in Glycerin gequollen	1,9
Zeolith A (Pudermittel)	1,9
Cellulose-Sprengmittel	26,6

Im Verfahrensschritt c) wurden 79,33 Gew.-% des Extrudats A1 mit 20,67 Gew.-% des Granulats B vermischt und anschließend im Verfahrensschritt d) auf einer Exzenterpresse zu erfindungsgemäßen Formkörpern E1 verpreßt. Die Tabletten hatten einen Durchmesser von 44 mm, eine Höhe von 17 mm und ein Gewicht von 36 g.

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600 ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurde eine Tablette in ein 2 l-Becherglas unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf; 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) zu einem Liter Wasser gegeben und 1,5 Minuten bei 30°C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16°d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlage durch ein Sieb (80 µm) abgesehen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40°C ± 2°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20% voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

Die physikalischen Eigenschaften der Waschmittletabletten zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Waschmittletabletten (physikalische Daten)

	E1
Bruchhärte [N]	50
Zerfallszeit [s]	12
L-Test (Rückstand) [Gew.-%]	18
Falltest aus 1 m Höhe	stabil, kein Kantenbruch

## Beispiel 2

Durch Abmischung der einzelnen Bestandteile in einem Lödige-Pflugscharmischer (Verfahrensschritt c)) wurden zwei Vorgemische hergestellt, die anschließend durch aufeinanderfolgendes Befüllen der Matrizen einer Exzenterpresse zu zweischichtigen Tabletten E2 verpreßt wurden. Der Anteil der blauen Phase an der Tablette betrug 25%, der Anteil der weißen Phase 75%. Als Endprodukt des Teilschritts a) wurden die oben beschriebenen Extrudate A1 eingesetzt, das Verfahrensendprodukt des Teilschritts b) ergibt sich aus den Angaben in Tabelle 5 dadurch, daß alle Inhaltsstoffe mit Aus-

# DE 198 08 758 A 1

nahme der Extrudate A1 in einem Mischgranulator agglomeriert wurden. Die Teilchengröße dieser Agglomerate lag zwischen 1200 und 1400 µm.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ist in Tabelle 5 wiedergegeben:

Tabelle 5

Zusammensetzung der Zweischichttabletten (nach Schichten gegliedert) [Gew.-%]

	blaue Phase	weiße Phase
Terephthalsäure-Ethylenglycol-PEG-Ester	-	1,32
Enzymgemisch (Protease, Lipolase, Cellulase, Amylase)	9,35	-
Paraffin-Silikon-Entschäumer 15% auf Soda	3,75	3,75
Tetraacetylenhydriamin	-	9,21
Duftperlen*	4,00	4,00
Hydroxypropylstärke, 5% in Glycerin gequollen	0,40	0,40
Extrudat A1	76,60	75,24
Zeolith A (Pudermittel)	-	0,40
Zeolith A (Pudermittel), blau eingefärbt	0,40	-
Cellulose-Sprengmittel	-	5,50
Cellulose-Sprengmittel, blau eingefärbt	5,50	-

\* Duftperlen, hergestellt nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 780.6, enthaltend 10 Gew.-% Parfüm

Der Herstellungsschritt d) erfolgte, indem zuerst das Vorgemisch für die weiße Phase eingefüllt und leicht vorgepreßt wurde und anschließend das Vorgemisch für die blaue Phase zugefüllt und der Formkörper endverpreßt wurde. Die physikalischen Eigenschaften der Zweischicht-Waschmitteltabletten zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6

Waschmitteltabletten (physikalische Daten)

	E2
Bruchhärte [N]	60
Zerfallszeit [s]	6
L-Test (Rückstand) [Gew.-%]	18
Falltest aus 1 m Höhe	stabil, kein Kantenbruch

## Beispiel 3

Analog zu Beispiel 2 wurden zweischichtige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt, wobei als Endprodukt des Verfahrensschritts a) das oben beschriebene Extrudat A2 eingesetzt wurde. Die Zusammensetzung des Verfahrensprodukts aus dem Schritt b) war dabei ebenfalls unterschiedlich und ergibt sich wiederum aus der nachfolgenden Tabelle, indem alle Bestandteile außer A2 zu Teilchen mit Größen zwischen 1200 und 1400 µm granuliert wurden.

Im Unterschied zum Beispiel 2 wird in diesem Beispiel das Bleichmittel nicht über das Produkt des Schritts a), son-

# DE 198 08 758 A 1

dem über den Schritt b) in das Verfahren eingebracht. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen zeigt Tabelle 7:

Tabelle 7

Zusammensetzung der Zweischichttabletten (nach Schichten gegliedert) [Gew.-%]

	blaue Phase	weiße Phase
Terephthalsäure-Ethylenglycol-PEG-Ester	1,00	1,00
Enzymgemisch (Protease, Lipolase, Cellulase, Amylase)	2,35	2,35
Paraffin-Silikon-Entschäumer 15% auf Soda	3,75	3,75
Tetraacetylenhendiämin, blau eingefärbt	21,00	-
Natriumpercarbonat	-	21,00
Duftperlen*	4,00	4,00
Hydroxypropylstärke, 5% in Glycerin gequollen	0,60	0,60
Extrudat A2	61,50	61,50
Zeolith A (Pudermittel)	-	0,30
Zeolith A (Pudermittel), blau eingefärbt	0,30	-
Cellulose-Sprengmittel	-	5,50
Cellulose-Sprengmittel, blau eingefärbt	5,50	-

\* Duftperlen, hergestellt nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung 197 46 780.6,

enthaltend 10 Gew.-% Parfüm

Der Herstellungsschritt d) erfolgte analog zu Beispiel 2, indem zuerst das Vorgemisch für die weiße Phase eingefüllt und leicht vorgepreßt wurde und anschließend das Vorgemisch für die blaue Phase zugefüllt und der Formkörper E3 endverpreßt wurde.

Die physikalischen Eigenschaften der Zweischicht-Waschmittltabletten zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8

Waschmittltabletten (physikalische Daten)

	E3
Bruchhärte [N]	50
Zerfallszeit [s]	10
L-Test (Rückstand) [Gew.-%]	16
Falltest aus 1 m Höhe	stabil, kein Kantenbruch

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, umfassend die Schritte
  - Verarbeitung wenigstens überwiegend fester, feinteiliger Inhaltsstoffe im plastifizierten Zustand zu schütt- und rieselfähigen Granulaten hoher Dichte,

- b) Herstellung eines oder mehrerer Agglomerate aus weiteren optional einzusetzenden Inhaltsstoffen,
  - c) Vereinigen der Granulate aus den Schritten a) und b) zu zu verpressenden Vormischungen und
  - d) Verpressen der Vormische zu ein- oder mehrphasigen Formkörpern,
- dadurch gekennzeichnet**, daß die in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate im wesentlichen frei von Feinanteilen sind und Teilchengrößen zwischen 800 und 2000 µm aufweisen. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate zu mindestens 75 Gew.-% aus Teilchen der Teilchengrößen zwischen 800 und 1600 µm bestehen.
  3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten a) und b) hergestellten Granulate zu mindestens 60 Gew.-% aus Teilchen der Teilchengrößen zwischen 1200 und 1500 µm bestehen. 10
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung erfolgt, wobei zunächst ein festes Vormisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45°C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet werden, mit den Maßgaben, daß 15
    - das Vormisch im wesentlichen wasserfrei ist und 20
    - im Vormisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte 25
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) dadurch erfolgt, daß zunächst ein festes Vormisch hergestellt wird, das mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel enthält und einen festen Rohstoff oder feste Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse, der bzw. die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegt bzw. vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45°C aufweist bzw. aufweisen, in Mengen von mindestens 50 Gew.-% enthält und das Vormisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45°C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß 30
    - das Vormisch im wesentlichen wasserfrei ist und 35
    - im Vormisch mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel, das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45°C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, 40
    - und ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l eingestellt wird.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der schütt- und rieselfähigen Granulate hoher Dichte in Schritt a) durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung erfolgt, wobei man zunächst ein Vormisch herstellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoffe vorliegen, enthält, und anschließend dieses Vormisch unter Einsatz von Verdichtungskräften in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls daran anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet, mit der Maßgabe, daß das Vormisch im wesentlichen wasserfrei ist und man ein unter den Formgebungsbedingungen, insbesondere auch bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar, flüssiges Formgebungshilfsmittel in Form eines in nicht-wäßriger oder wasserarmer Lösung gequollenen Polymers einsetzt. 45
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Agglomerate in Schritt b) im wesentlichen wasserfrei erfolgt. 50
  8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Agglomerate unter Zusatz von Plastifizier- und/oder Gleitmitteln erfolgt.
  9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Polyethylenglycole oder ethoxylierte Alkohole eingesetzt werden. 55
  10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel wasserfrei gequollene Polymere eingesetzt werden.
  11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) hergestellten Agglomerate durch Ankleben der feinteiligeren an die im Schritt a) erhaltenen Granulate erhalten werden. 60
  12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des im Schritt a) hergestellten Granulats im Vormisch c) 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% und insbesondere 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Vormisch, beträgt.
  13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der in Schritt b) hergestellten Agglomerate Enzym(e) enthält. 65
  14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der in Schritt b) hergestellten Agglomerate granuliert Enzym(e) mit Teilchengrößen oberhalb 700 µm enthält.
  15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der in Schritt b)

hergestellten Agglomerate Parfüm enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Agglomerat(e), das/die Parfüm enthält/enthalten nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 197 46 780.6 oder der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 197 46 781.4 hergestellt wurde.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der in Schritt b) hergestellten Agglomerate ein Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der in Schritt b) hergestellten Agglomerate ein kompaktiertes oder wasserfrei agglomeriertes Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis enthalten, das zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 400 µm, vorzugsweise zu mindestens 66 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 800 µm und insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% aus Teilchen mit Größen oberhalb 1200 µm besteht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt d) Preßdrücke eingestellt werden, die zu Formkörpern mit Bruchhärten von 20 bis 150 N, vorzugsweise von 40 bis 100 N und insbesondere von 50 bis 80 N führen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, wobei sich die Bruchhärte der einzelnen Phasen um maximal  $\pm 15\%$ , vorzugsweise um maximal  $\pm 10\%$ , unterscheidet.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein Gewicht zwischen 10 und 150 g, vorzugsweise zwischen 20 und 100 g und insbesondere zwischen 35 und 75 g aufweisen.